MÉMOIRE SUR LA CONSTRUCTION ET L'EMPLOI DU SULFHYDROMÈTRE, ...

Alphonse Dupasquier



AUTRES PUBLICATIONS CHIMIQUES

DU MÊME AUTEUR.

1° **Des Eaux de Source et des Eaux de Rivière comparées sous le double rapport hygiénique et industriel**, 1 vol. in-8 ; prix . . . . 7 fr 50 c

Cet ouvrage, le plus complet qui ait été publié sur la matière, renferme des faits en grand nombre et répand, de l'avis de tous les journaux qui en ont rendu compte, un jour tout nouveau sur l'étude des eaux potables.

2° **Histoire chimique, médicale et topographique de l'Eau Minérale sulfureuse, et de l'Établissement thermal d'Allevard (Isère)**; un fort vol. in-8 de 600 pages, avec 7 gravures lithographiées; prix . . . . . 8 «

Les détails relatifs aux recherches chimiques occupent plus du tiers de ce volume et renferment des remarques nombreuses qui peuvent être très utiles aux chimistes qui s'occupent de l'analyse des eaux sulfureuses.

SOUS PRESSE :

3° **Traité de Chimie industrielle, théorique et pratique**, 2 forts vol. in-8.

Nota. On trouve l'appareil sulfhydrométrique nécessaire pour procéder à la détermination quantitative du soufre des eaux minérales, chez MM. ROBIQUET, BOYVEAU et PELLETIER, rue des Francs-Bourgeois-St-Michel, à Paris.

On peut aussi s'adresser à M. PONCET, pharmacien, place de la Boucherie-des-Terreaux, à Lyon, chez lequel il a été fait un dépôt de cet appareil pour l'analyse des eaux sulfureuses.

Imp. d'Isidore DELEUZE, rue St-Dominique, 13, à Lyon

4

MÉMOIRE

SUR LA CONSTRUCTION ET L'EMPLOI

DU

SULFHYDROMÈTRE,

Contenant tous les détails
nécessaires pour procéder à l'Analyse des Eaux sulfureuses

AU MOYEN DE L'IODE,

PAR ALPHONSE DUPASQUIER,

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE DE MÉDECINE DE LYON, ET A LA MARTINIÈRE;

PRÉCÉDÉ DU

Rapport fait à l'Institut

(ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES)

SUR CETTE NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE,

Par MM DUMAS & PELOUZE (rapporteur).



PARIS.
J.-B. BAILLIÈRE,
libraire de l'Académie royale de Médecine,
RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 17.

LONDRES.
H. BAILLIÈRE,
Librairie scientifique Française & Anglaise,
REGENS-STREET, 219.

1841.

RAPPORT FAIT A L'INSTITUT,

SUR UNE

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE

DES EAUX MINÉRALES SULFUREUSES

PROPOSÉE PAR M. DUPASQUIER, PROFESSEUR DE CHIMIE
A L'ÉCOLE DE MÉDECINE DE LYON
ET A LAMARTINIÈRE.

Commissaires : **MM. Dumas, Pelouze** rapporteur.

« Le dosage exact du soufre que renferment les eaux minérales à l'état d'hydrogène sulfuré libre ou de sulfure métallique, a toujours été considéré comme très-délicat et d'une exécution difficile. Les divers procédés analytiques qui ont été proposés avant celui dont nous allons rendre compte à l'Académie, sont fondés sur l'insolubilité de certains sulfures métalliques, et consistent en général à précipiter l'eau minérale par des sels de plomb, de cuivre ou d'argent. Lorsqu'on examine la composition si complexe des eaux minérales sulfureuses, on demeure aisément convaincu de l'inexactitude de ces méthodes ;

1

elles ne sont pas seulement longues, minutieuses et difficiles, mais encore elles sont trop imparfaites pour déceler la présence du soufre dans les eaux qui n'en renferment que de très-faibles proportions. Ces inconvénients graves n'ont pas échappé aux chimistes qui se sont occupés spécialement de ces sortes de recherches. Il suffit d'ailleurs, pour se convaincre des difficultés dont nous parlons, de comparer entre elles les analyses qui ont été faites avec le plus de soin, telles que celles de MM. Anglada, Delongchamps, Henry fils, et Fontan.

« Le nouveau procédé de M. Dupasquier diffère essentiellement de tous ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour, et par le principe sur lequel il est fondé, et par le mode même d'exécution. L'iode, que ce chimiste substitue aux dissolutions métalliques, est un réactif extrêmement sensible pour déceler la moindre trace de principe sulfureux, et il offre en même temps une méthode analytique aussi exacte que simple et rapide pour déterminer la proportion de ce principe dans les eaux minérales.

« L'iode, en effet, décompose, avec facilité et d'une manière complète, l'hydrogène sulfuré et les sulfures pour produire de l'acide hydriodique et une iodure métallique, tandis que le soufre, isolé de l'hydrogène ou du métal auquel il se trouvait combiné, se sépare et se précipite.

« Si donc il est possible de saisir bien nettement le terme

où la décomposition du principe sulfureux est complète, il suffira, pour obtenir un résultat exact, de connaître la quantité d'iode employée, puisqu'un équivalent de cet élément en déplace un de soufre.

« On sait que ni l'acide hydriodique, ni les iodures métalliques n'agissent sur l'amidon, tandis que l'iode, à l'état de liberté, quelque minime d'ailleurs que soit sa quantité, se reconnaît très-facilement au moyen de cette même substance qu'il colore en bleu.

« D'après cela, si l'on met en contact une dissolution alcoolique d'iode avec une eau sulfureuse, à laquelle on a préalablement ajouté une petite quantité d'amidon, tant que l'iode n'aura pas entièrement décomposé le principe sulfureux, il n'en restera aucune portion libre, et la couleur bleue n'apparaîtra pas, ou bien elle disparaîtra rapidement par l'agitation du liquide; mais elle se montrera subitement, au contraire, et persistera, aussitôt que la dernière trace du composé sulfureux aura disparu.

« Ainsi, la trace la plus minime d'iode resté libre suffira pour développer sur-le-champ cette couleur bleue, qui est l'indice certain du point où la décomposition est complète.

« Tout le monde connaît les services que M. Gay-Lussac a rendus aux arts chimiques en introduisant dans l'indus-

trie l'usage *de ces liqueurs normales*, qui permettent le dosage rapide et exact d'un corps, sans laboratoire, sans appareils compliqués, et sans que l'opérateur soit nécessairement initié aux expériences délicates de la chimie analytique.

« Le procédé de M. Dupasquier est fondé sur les mêmes bases et présente le même caractère de simplicité.

« Sa liqueur normale est une dissolution titrée d'iode dans l'alcool; son laboratoire tout entier consiste en une boîte en bois contenant deux ou trois vases en verre, une cloche et une burette gradués, quelques petits flacons d'iode, un peu d'amidon et d'alcool. Nous attachons de l'importance à cette grande simplicité de la méthode analytique de M. Dupasquier, à l'exiguité des moyens qu'elle demande, parce que beaucoup d'analyses seront faites désormais aux sources mêmes, ce qui est préférable pour toutes les eaux minérales, et surtout pour celles qui sont de nature sulfureuse.

« Le *Sulfhydromètre* de M. Dupasquier permettra de rectifier, nous n'en doutons pas, bien des erreurs qui ont été commises dans le dosage de l'élément sulfureux des eaux minérales; il indiquera avec certitude quelles sont les sources dans lesquelles ce principe reste constant, comme il permettra de suivre avec facilité les variations qu'elles pourront présenter. Il serait bien à désirer que

M. Dupasquier continuât à s'occuper d'une question si intéressante à plusieurs égards, si importante pour la thérapeutique.

« Nous avons constaté la bonté de la nouvelle méthode dont la chimie est redevable à M. Dupasquier, et nous avons l'honneur de proposer à l'Académie l'insertion du Mémoire de ce chimiste distingué dans le *Recueil des Savants étrangers*.

« Les conclusions de ce Rapport sont adoptées. (*Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, par MM. les Secrétaires perpétuels; séance du* 9 *août* 1841.)



MÉMOIRE

SUR LA CONSTRUCTION ET L'EMPLOI

DU

SULFHYDROMÈTRE,

Contenant tous les détails nécessaires

pour procéder à l'analyse des eaux sulfureuses

AU MOYEN DE L'IODE.

La détermination quantitative du principe sulfureux a toujours été regardée comme la partie la plus délicate et la plus difficile de l'analyse des eaux minérales. Tous les moyens employés pour y parvenir, y compris même l'emploi de l'azotate d'argent ammoniacal (Méthode de Grotthuz) adopté par Anglada et la généralité des chimistes de l'époque, peuvent conduire à des erreurs graves, particulièrement en ce qu'on obtient, comme produit pondérable, un sulfure métallique plus ou moins impur, ou bien encore par cette raison, que les réactifs employés cessent d'être sensibles, quand la proportion du principe sulfureux d'une eau minérale est très-minime.

L'iode que j'ai imaginé d'employer en faisant l'analyse de l'eau sulfureuse d'Allevard (Isère), est à la fois un

réactif extrêmement sensible pour indiquer les moindres traces du principe sulfureux dissous dans une eau minérale, et un moyen analytique sûr et d'un emploi très-facile pour déterminer la quantité de ce principe.

L'iode, en effet, réagit sur le principe sulfureux des eaux minérales avec autant d'énergie que de rapidité, *le décompose immédiatement et d'une manière complète*, pour former soit de *l'acide iodhydrique*, soit un *iodure métallique*, suivant la nature du composé sulfureux, et en même temps que le *soufre* isolé de l'hydrogène ou du métal auquel il se trouvait combiné, se précipite à l'état *d'hydrate*.

Si donc il est possible de bien déterminer le point où la destruction du composé sulfureux est complète, et de s'assurer facilement de la quantité d'iode employée pour obtenir cette décomposition, rien ne sera plus facile que de connaître, par l'application de la loi des équivalents, combien cette quantité du réactif représente de soufre, ou quelle proportion du composé sulfureux elle indique dans l'eau minérale analysée.

Or, c'est en cela justement que réside le plus grand avantage de l'emploi de l'iode comme moyen d'analyse des eaux sulfureuses. On sait, en effet, que ce corps, à *l'état de liberté*, quelque faible que soit sa quantité, se reconnaît très-facilement au moyen de l'*amidon* qu'il colore en *bleu*, en formant un *iodure d'amidon*, mais qu'il est sans action sur cette substance, quand il se trouve à *l'état de combinaison*. D'après cela, si l'on fait réagir l'iode sur une eau sulfureuse à laquelle on aura préalablement ajouté une petite quantité d'amidon, tant que ce métalloïde n'aura pas entièrement décomposé le principe

sulfureux, il n'y en restera *aucune portion de libre*, et la couleur bleue *n'apparaîtra pas*, ou, du moins, *disparaîtra complètement par l'agitation du liquide;* mais *elle se montrera subitement au contraire*, et *persistera*, malgré *l'agitation du liquide*, aussitôt que la *dernière trace du composé sulfureux aura disparu; la plus faible quantité d'iode resté libre* suffira, en effet, pour développer sur-le-champ cette couleur bleue, ce qui indiquera exactement le point où la décomposition aura été *complète*.

C'est cette rapidité de décomposition et cette facilité si grande de déterminer avec précision, quand elle est complètement achevée, qui rendent très-avantageux, je crois devoir le répéter, l'emploi de cette nouvelle méthode d'analyse. Elle présente d'ailleurs un avantage non moins important, c'est de donner des résultats d'une exactitude rigoureuse, son emploi n'étant sujet à aucune perte de réactif, et l'iode, vu son poids atomique très-supérieur à celui du soufre et surtout de l'hydrogène, ne représentant qu'une proportion très-inférieure de soufre ou d'acide sulfhydrique; d'où il résulte, qu'une erreur un peu notable dans la quantité de l'iode, ne représenterait qu'une erreur insignifiante pour la détermination quantitative du principe sulfureux. C'est ce qu'on saisira facilement par la comparaison suivante du poids des équivalents :

Pour représenter

	1	Equivalent d'hydrogène (2 atomes) dont le poids est de	12,48
ou	1	Equivalent de soufre (1 atome) dont le poids est de	201,16

Il faut :

1 Equivalent d'iode (2 atomes) dont le poids est de 1579,50

Une autre comparaison rendra ce fait plus sensible encore :

1000 Degrés teinture d'iode, c'est-à-dire
1000 Centigrammes,
ou 10 Grammes (à peu près le 1/3 d'une once d'iode), ne représentent dans l'analyse que
874,32 Centimètres cubes, *moins d'un litre* de gaz acide sulfhydrique;
ou 1,27 Grammes de soufre.

Or, pour juger de l'importance de ce résultat, il faut savoir qu'une eau minérale *est très-riche en principes sulfureux*, quand on emploie (pour un litre) 25° de teinture ou 25 centigrammes d'iode, pour précipiter ce qu'elle contient de soufre, combiné à l'état de sulfure, de sulfhydrate, ou d'acide sulfhydrique, c'est-à-dire, *la quarantième partie* de l'iode nécessaire pour représenter
874,32 Centimètres cubes, *moins d'un litre*, de gaz acide sulfhydrique.

Cette nouvelle méthode d'analyse, indépendamment encore des avantages si importants qui résultent de la manière d'agir et du poids atomique de l'iode, a, de plus, cela d'avantageux qu'on peut employer ce corps en solution dans l'alcool, ce qui facilite beaucoup sa réaction et permet de déterminer la quantité de ce réactif, employée dans l'expérience, par un moyen analogue au procédé alcalimétrique. — Il résulte de ce dernier avantage, que cette méthode est si simple et d'une exécution si prompte, qu'on peut renouveler

quinze ou vingt fois la même expérience en moins d'une heure, et acquérir, par cette répétition de l'analyse, la certitude parfaite de ne pas commettre d'erreurs. L'analyse sulfhydrométrique par la teinture d'iode est, en effet, tellement facile à pratiquer, qu'il ne sera pas même nécessaire d'être exercé aux expériences chimiques pour l'employer avec sûreté. Tout médecin, toute personne intelligente sera apte pour en faire l'application, et pourra s'assurer journellement des variations survenues dans la force des eaux sulfureuses, soit par les influences atmosphériques, soit par le mélange accidentel des eaux pluviales.

A présent que j'ai donné une idée des avantages que présente l'emploi de l'iode dans l'examen analytique des eaux sulfureuses, je vais entrer dans les détails qu'il est nécessaire de connaître afin d'employer ce réactif avec succès, d'abord pour *l'analyse qualitative*, ensuite pour *l'analyse de quantité*.

1° EMPLOI DE L'IODE

Comme réactif propre à indiquer l'existence du principe sulfureux, même dans les eaux très-faiblement minéralisées par ce principe.

Les eaux sulfureuses doivent l'odeur et la saveur qui les caractérisent, ainsi que leurs propriétés thérapeutiques toutes spéciales, à ce qu'elles tiennent en solution soit de *l'acide sulfhydrique*, ce qui est le cas le plus rare, soit un *sulfhydrate* ou un *sulfure alcalin*. Le plus ordinairement, c'est le *sulfure de sodium* qui les minéralise.

Pour démontrer la présence de ces composés dans les eaux minérales, on emploie ordinairement un sel mé-

tallique, et particulièrement l'acétate de plomb ou l'azotate d'argent ammoniacal. La teinte brune ou noirâtre, plus ou moins foncée, due à la formation du sulfure de plomb ou du sulfure d'argent, quel que soit le composé sulfureux de l'eau minérale, indique l'existence, et donne même une idée de la proportion du soufre combiné à l'état d'acide sulfhydrique, de sulfhydrate ou de sulfure.

Mais comme les eaux minérales contiennent, avec le composé sulfureux, des carbonates, des sulfates, des chlorures, il se forme, en même temps que le sulfure de plomb ou d'argent, des sels insolubles et incolores de ces métaux, lesquels peuvent devenir une cause d'erreur. Si l'eau est très peu sulfureuse, le sulfure formé sera totalement masqué par les autres sels de plomb ou d'argent, et le précipité, au lieu d'être *brun*, paraîtra *blanc*, d'où l'on conclûra que, malgré son odeur hépatique, l'eau n'est pas sulfureuse. C'est ce qui est arrivé, par exemple, pour l'eau dite *d'alun*, d'Aix en Savoie.

L'iode, dans ce cas, c'est-à-dire lorsque l'acétate de plomb et l'azotate d'argent ammoniacal ne peuvent démontrer l'existence du principe sulfureux, donne des indications certaines et positives, car il n'exerce pas d'action sur les sels dissous dans les eaux minérales avec le composé sulfureux.

Voici comment il convient de procéder pour découvrir la présence de quelques traces de soufre dans les eaux très-faiblement hépatiques :

On prend un litre d'eau commune, on y étend une demi-cuillerée à bouche d'une solution claire et récente d'amidon, puis on y ajoute une goutte de teinture d'iode récemment préparée ; si cette quantité, après l'agitation

du liquide, n'y détermine pas une teinte bleue un peu sensible, on en ajoute une seconde goutte. La couleur bleue paraît immédiatement, à moins que la teinture ne soit extrêmement faible; elle persiste ensuite dans toute la masse du liquide. On cesse alors d'ajouter de la teinture. Cette expérience préalable sert à déterminer la très-petite quantité qu'il faut de la teinture d'iode employée, pour bleuir un litre d'eau amidonnée. — Il est indispensable que la teinture soit très-récente et que la solution d'amidon soit préparée au moment de l'expérience.

En répétant la même expérience sur l'eau présumée sulfureuse, on reconnaît avec facilité si elle l'est réellement. Si, par exemple, il a fallu deux gouttes de teinture d'iode pour bleuir la masse du liquide formé par l'eau commune, et qu'il faille sensiblement dépasser cette proportion avec l'eau présumée sulfureuse, pour obtenir le même résultat, la *présence d'un composé sulfureux (acide sulfhydrique, sulfhydrate ou sulfure)* ne sera pas douteuse dans l'eau essayée.

Pour plus de sûreté, on pourra répéter l'expérience sur une plus grande quantité d'eau commune et d'eau présumée hépatique, sur cinq litres de chaque, par exemple; la différence sera alors bien plus tranchée et le résultat encore plus décisif.

Il sera possible enfin d'obtenir une nouvelle preuve de la présence du composé sulfureux, en ajoutant à l'eau hépatique faiblement bleuie par l'iode, une nouvelle quantité de ce liquide, lequel fera disparaître la couleur bleue. Dans l'eau commune, cette couleur s'affaiblira, mais ne sera pas détruite, à moins qu'on n'en emploie une quantité considérable, qui ne fera alors que l'atténuer de plus en plus.

On peut s'exercer à cette recherche délicate de quelques traces de principe sulfureux, dans les eaux minérales, en composant une eau hépatique artificielle, par l'addition *d'une seule goutte* de solution un peu concentrée d'un sulfhydrate alcalin, dans au moins dix litres d'eau commune. Cette eau, essayée par l'acétate de plomb ou l'azotate d'argent, précipitera en *blanc*; mais la teinture d'iode, employée avec les précautions qui viennent d'être indiquées, y fera facilement reconnaître cette petite quantité du composé sulfureux, en opérant sur un litre de liquide.

2° EMPLOI DE L'IODE

Pour déterminer la quantité du principe sulfureux des eaux hépatiques.

D'après ce qui a été dit précédemment, pour arriver à connaître d'une manière précise, exacte et certaine, la proportion de soufre contenue dans une mesure déterminée d'eau minérale sulfureuse, et, par suite, celle des composés dont il fait partie, il suffit de savoir quelle quantité d'iode pur et parfaitement desséché il faut pour décomposer jusqu'aux dernières traces de ce principe. De quelque manière qu'on procède, qu'on emploie l'iode solide, qu'il soit dissous dans l'alcool, que l'eau le tienne en solution, au moyen, par exemple, d'une petite quantité d'iodure de potassium ou d'un autre sel, peu importe, si l'on prend toutes les précautions nécessaires pour éviter des erreurs; — qu'on pèse ou qu'on mesure le réactif, peu importe encore, pourvu qu'on arrive à connaître exactement combien il a fallu de ce métalloïde

pour détruire jusqu'aux dernières traces du composé sulfureux.

L'expérience m'a appris toutefois que la manière de procéder que j'ai adoptée, après de nombreux essais, pour doser l'iode et par suite le soufre ou les composés sulfureux des eaux minérales, est la plus simple qu'on puisse employer, la plus facile à mettre en pratique, et celle qui donne les résultats les plus exacts; c'est celle, en conséquence, que je vais décrire en entrant dans tous les détails nécessaires pour l'appliquer sans difficulté.

APPAREIL SULFHYDROMÉTRIQUE.

Pour faciliter l'application de cette méthode d'analyse, j'ai fait réunir dans une boîte d'un petit volume, et par conséquent facile à transporter, tout ce qui est nécessaire pour la mettre en pratique. Cet appareil, qui se trouve au magasin de produits chimiques de MM. Robiquet, Boyveau et Pelletier (rue des Francs-Bourgeois-Saint-Michel), se compose des objets suivants :

1° *Sulfhydromètre*. C'est un tube gradué destiné à mesurer la solution d'iode nécessaire pour décomposer le principe sulfureux d'une petite quantité d'eau minérale, d'un quart de litre ou d'un demi-litre, par exemple. Cet instrument est construit de la manière suivante :

On prend un tube de verre d'un diamètre intérieur à peu près égal à celui d'une grosse plume d'oie; on effile à la lampe une de ses extrémités, de manière à n'y conserver qu'une ouverture capillaire. Cela fait, on évase un peu l'extrémité opposée, après y avoir formé un col ou resserrement; il faut que le pouce s'y adapte aisément et puisse l'obturer sans difficulté. Pour que cet

instrument soit d'un usage commode, le tube ne doit avoir au plus que 35 à 40 centimètres de longueur.

On procède ensuite à la graduation du sulfhydromètre en le divisant, par les moyens ordinaires, en *degrés* et en *dixièmes de degrés*. La capacité de chaque degré doit être exactement celle d'un *demi-centimètre cube.*

Si donc l'instrument est divisé en vingt degrés, la *capacité totale du tube*, entre les deux points extrêmes de cette échelle, sera de *dix centimètres cubes.* Pour que les dixièmes de degré soient plus faciles à bien reconnaître, il convient de ne donner au sulfhydromètre qu'une échelle de quinze degrés, sans diminuer la longueur indiquée, ce qu'on obtient facilement en choisissant des tubes d'un petit diamètre.

Pour que les expériences puissent se faire d'une manière exacte, il est indispensable que l'extrémité inférieure de l'instrument n'ait qu'une ouverture capillaire, afin que le liquide en s'écoulant ne forme qu'un très-mince filet. Sans cette précaution, il serait difficile de ne pas laisser tomber dans l'eau minérale un excès de la liqueur sulfhydrométrique.

2° *Flacon pour la teinture d'iode.* — Ce flacon sert à la préparer quand l'opérateur en a besoin. Le trait circulaire qui se trouve près du col indique le point où doit affleurer l'alcool pour obtenir *un décilitre de teinture.*

On prépare la teinture de la manière suivante : chaque degré du sulfhydromètre devant contenir *un centigramme d'iode*, et chaque *dixième de degré un milligramme*, voici les proportions qu'on emploie pour arriver à ce résultat :

Iode.	2 grammes.
Alcool.	1 décilitre.

On choisit l'iode en cristaux bien formés, ou bien encore on prend de l'iode fondu; on l'expose, dans une étuve, à une température de 50° à 60°, afin de le priver d'humidité et même de vaporiser des traces de brôme dont il peut être imprégné. On le pèse ensuite à la balance d'analyse, dans un petit tube dont on a fait la tare avec soin. L'iode est alors introduit dans le flacon; il est inutile de le pulvériser préalablement, ce qui pourrait déterminer quelque perte, sa solution dans l'alcool étant d'ailleurs très-prompte et très-facile. On verse ensuite de l'alcool jusqu'à ce qu'il arrive au trait circulaire du flacon. On obtient ainsi exactement un décilitre de teinture, d'où il résulte que chaque degré du sulfhydromètre, dont la capacité est *d'un demi-centimètre cube*, renferme exactement *un centigramme d'iode*. Pour que la teinture soit prête à être employée, il ne s'agit plus ensuite que d'agiter le flacon jusqu'à la solution complète de l'iode.

Avant de mesurer l'alcool, il faut avoir le soin de ramener la température de ce liquide à 15° centigrades : je dirai bientôt dans quel but.

3° *Dix petits flacons contenant chacun deux grammes d'iode.* — On sait que la teinture alcoolique d'iode subit une altération quand on la garde quelque temps; l'iode réagit sur l'alcool, ce qui donne lieu à une formation d'acide iodhydrique. Ainsi altérée la liqueur sulfhydrométrique ne donnerait donc pas des résultats exacts, puisqu'une portion de l'iode se trouverait déjà à l'état de combinaison.

Pour éviter cet inconvénient, il convient d'opérer avec de la teinture récemment préparée. Quand l'opérateur est dans son laboratoire, rien n'est plus simple que de

faire cette préparation à mesure du besoin ; mais s'il veut opérer en voyage et comparer plusieurs eaux sulfureuses, il n'a plus cette facilité.

C'est pour lever cette difficulté que j'ai fait placer dans l'appareil sulfhydrométrique dix petits flacons bouchés avec le plus grand soin, et contenant chacun deux grammes d'iode, pesé à la balance d'analyse, après avoir été préalablement desséché. De cette manière, l'opérateur peut renouveler sa teinture aussi souvent qu'il le désire ; il n'a pour cela qu'à transvaser l'iode du petit flacon dans le flacon de teinture. S'il en restait quelques traces, il faudrait rincer le petit flacon avec un peu d'alcool et verser ensuite ce liquide dans le flacon de teinture, avant de le remplir jusqu'au trait circulaire.

4° *Un grand flacon d'alcool.* — Ce flacon contient assez d'alcool pour préparer quatre ou cinq fois un décilitre de teinture. On peut employer de l'alcool ou esprit trois-six du commerce, pourvu qu'il soit pur, c'est-à-dire incolore et exempt de toute saveur désagréable. Il est prudent cependant de le rectifier par une simple distillation ; mais cette opération n'est pas indispensable.

5° *Une boite d'amidon.* — Il doit être pulvérisé.

6° *Un flacon pour la solution aqueuse d'amidon.* — Pour préparer cette solution, on délaie à peu près une demi-cuillerée à café d'amidon avec un peu d'eau pour former une bouillie liquide qu'on verse ensuite dans un quart de litre d'eau bouillante. On laisse durer l'ébullition six ou huit minutes, puis on retire le vase du feu.

Cette solution doit être très-liquide et presque transparente ; elle s'altère promptement, surtout durant

les chaleurs, et devient alors très-peu sensible à l'iode. Vingt-quatre heures de conservation suffisent souvent pour qu'elle ne puisse plus servir. Dans les temps chauds, il convient donc de la renouveler chaque jour.

J'ai reconnu cependant qu'en ajoutant à cette solution 1/10 d'alcool, on peut la conserver plusieurs jours sans qu'elle perde sa sensibilité pour l'iode. L'alcool détermine, il est vrai, la précipitation d'une partie de l'amidon, mais dans un état de division extrême. Il suffit donc, quand on en a besoin, d'agiter la liqueur, pour qu'elle puisse servir à l'opération sulfhydrométrique.

7° *Vase en verre pour mesurer un quart de litre d'eau sulfureuse.* — Ce vase est rétréci à sa partie supérieure où se trouve un trait circulaire pour indiquer la contenance d'un quart de litre.

8° *Capsule en verre ou en porcelaine pour faire l'opération.* — Cette capsule est à fond plat, afin de pouvoir être fixée solidement, et un peu évasée pour que l'agitation du liquide soit facile. Sa contenance est de plus d'un demi-litre, pour qu'on puisse au besoin opérer sur cette quantité d'eau minérale. Si l'on veut analyser une eau sulfureuse très-faible, il conviendra d'opérer sur un ou plusieurs litres, et, dans ce cas, on se procurera un vase convenable pour cela.

9° *Agitateur.*

10° *Tableau indicatif des quantités de soufre et d'acide sulfhydrique représentées par les degrés du sulfhydromètre.* — Ce tableau est enfermé dans une enveloppe de carton, afin de prévenir son altération; il indique depuis 1/10me de degré jusqu'à 1,000 degrés du sulfhydromètre.

MANIÈRE DE PROCÉDER A L'ANALYSE SULFHYDROMÉTRIQUE.

Si l'eau minérale á analyser paraît trés-sulfureuse, ce qu'on reconnait á son odeur, ou par un essai préalable avec une solution d'azotate de plomb, il convient de n'opérer que sur un quart de litre. On verse ce liquide avec le moins d'agitation possible dans la capsule de verre ou de porcelaine, puis on y ajoute à peu près une demi-cuillerée de solution d'amidon et on mélange le tout avec l'agitateur, de manière cependant à ne pas trop favoriser le contact de l'air dont l'oxigène altère l'eau minérale.

Si l'eau paraît *faible* en *composé sulfureux*, il convient d'agir sur un litre, et même si l'eau, supposée minéralisée par le soufre, ne contient que des *traces de ce principe*, il faut opérer *comparativement sur un litre d'eau commune*.

Les choses ainsi préparées, on remplit le sulfhydromètre de teinture d'iode jusqu'au trait le plus élevé de l'échelle de graduation, en tenant un doigt pressé contre l'ouverture capillaire de l'extrémité effilée, afin d'empêcher l'écoulement du liquide (1); puis, appliquant le pouce sur l'extrémité opposée, on laisse écouler lentement la teinture dans l'eau minérale, en facilitant sa réaction par une faible agitation, au moyen du tube de verre. Le liquide coulera d'abord en un filet continu,

(1) Si l'on a de nombreuses expériences à faire, il conviendra de préserver l'épiderme du doigt de l'action de l'iode, au moyen d'un gant ordinaire, ou mieux encore d'une enveloppe en caoutchouc.

puis la colonne venant à diminuer, et par suite la pression, il ne tombera plus que goutte à goutte (1).

Tant qu'il restera des traces de principe sulfureux non encore décomposé par l'iode, la liqueur *ne bleuira pas*, ou bien l'apparition de la couleur bleue, dans quelques points, ne sera *qu'instantanée;* mais cette couleur apparaîtra subitement dans la masse du liquide, aussitôt qu'il y aura *une seule goutte de teinture d'iode en excès* (2).

On examinera alors combien de liqueur d'épreuve aura été employée, ce qui donnera la quantité d'iode, et se-

(1) Il arrive quelquefois que le petit canal capillaire vient à s'obstruer, ce qui rend trop lent l'écoulement de la teinture. On remédie à cet accident au moyen d'une soie de sanglier qu'on introduit dans la petite ouverture.

(2) Si l'on a à opérer sur une eau thermale dont la température s'élève à 50 ou 60° centigrades, cette chaleur ne sera pas un obstacle à la réussite de l'analyse, seulement il faudra cesser d'ajouter de la teinture aussitôt qu'on apercevra la moindre teinte bleue dans la masse du liquide. Cette couleur se prononcera ensuite par le refroidissement.

Au-delà de la température de 60° il faudra plus d'attention encore pour ne pas employer trop de teinture d'iode, car on sait que la couleur bleue de l'iodure d'amidon disparaît en approchant du degré de l'eau bouillante, pour reparaître ensuite à mesure du refroidissement. S'il y a doute sur l'exactitude de l'opération, on pourra remplir une bouteille d'eau minérale, la renverser dans un verre plein de cette même eau, et n'opérer sur elle que lorsque la température sera tombée à 25, 30 ou 40°.

Quand on analyse une eau thermale, il convient de tenir le bout du sulfhydromètre plongé dans ce liquide, pour que la teinture y coule directement et que l'iode réagisse avant que la chaleur puisse en volatiliser une partie.

condairement, par le calcul, celle du soufre qui était combinée à l'état de sulfure, de sulfhydrate ou d'acide sulfhydrique libre.

En se servant de la table qui accompagne le sulfhydromètre, on pourra d'ailleurs se dispenser d'un calcul qui, sans présenter de difficulté, demande un peu de temps pour donner le résultat de l'analyse, lequel sera alors obtenu sur-le-champ.

Je suppose, par exemple, qu'il aura fallu 4° 2/10mes de teinture pour obtenir une couleur bleue dans un quart de litre d'eau sulfureuse. Ce nombre, multiplié par 4, pour arriver à connaître la quantité de soufre contenue dans un litre d'eau minérale, donnera 17° 2/10mes, soit 17 centigrammes 2 milligrammes d'iode.

En cherchant sur la table, on trouvera les résultats suivants :

10° représentant :

		grammes.		cent. cubes.
	Soufre,	0,012735,	ou acide sulfhydrique	8,743244
7°		0,008914,	—	6,120271
0° 2/10		0,000254,	—	0,174864
		0,021903,		15,038379

RÉSULTAT.

Un litre de l'eau minérale analysée contenait :

	grammes.		cent. cubes.
Soufre,	0,021903,	ou acide sulfhydrique	15,038379

Il semblerait convenable de diminuer sur la quantité de teinture employée, 1/10me de degré pour représenter l'iode libre nécessaire à la coloration de l'amidon, et qui ne représente point de soufre. Mais on doit considérer que cet excès d'iode est à peu près compensé par

la faible volatilisation de la teinture qui s'opère pendant l'opération, et que l'odorat fait parfaitement reconnaître. Cet excès d'iode est d'ailleurs compensé par la petite quantité du composé sulfureux que l'oxigène atmosphérique décompose pendant le *transvasement*. Il résulte de là que l'opération *sulfhydrométrique* est plus simple que l'opération *alcalimétrique*, puisqu'on peut compter exactement le nombre des degrés et des dixièmes de degrés réellement indiqués par l'échelle de l'instrument.

Je dois faire observer encore qu'il est très-utile de ne pas s'en tenir à une seule expérience. En la répétant au moins quatre ou cinq fois pour être bien sûr de ne pas commettre d'erreur, on arrive à une détermination rigoureuse du principe sulfureux de l'eau minérale analysée.

REMARQUES DIVERSES

Et réponses à quelques objections qui peuvent être faites contre cette méthode d'analyse.

On peut faire et on a fait quelques objections à cette méthode d'analyse; toutes sont tombées devant le raisonnement et l'expérimentation.

1° On a dit que l'iode réagit sur l'alcool pour former de l'acide iodhydrique, d'où il doit nécessairement résulter une cause d'erreur.

Mais cette réaction ne s'opère que d'une manière très-lente, de telle sorte, qu'avec une teinture récemment préparée, on a la certitude qu'aucune portion de l'iode ne se trouve à l'état d'acide iodhydrique. J'ai fait des expériences comparatives en précipitant à l'état de sul-

fure d'argent le soufre d'une quantité déterminée d'acide sulfhydrique, et, traitant ensuite par la teinture d'iode, préparée depuis cinq jours, une quantité égale du même acide, j'ai obtenu des résultats à peu-près identiques. Seulement le produit en soufre du sulfure d'argent était inférieur de quelques fractions insignifiantes à celui donné par la teinture d'iode; ce qui s'explique d'ailleurs par la perte qu'entraînent nécessairement toutes les opérations qu'il faut faire subir au sulfure d'argent avant de le peser.

Cette altération de la teinture d'iode est si lente que j'ai essayé comparativement une teinture préparée depuis un mois avec une autre qui venait de l'être immédiatement : toutes deux m'ont donné des résultats semblables en traitant deux quantités égales d'une eau sulfureuse (1). Conservée au-delà de ce terme, la teinture d'iode s'altère toujours plus ou moins et ne peut plus servir à l'analyse sulfhydrométrique. On peut donc à la rigueur employer la même teinture pendant un mois ; toutefois il est plus prudent d'en préparer de nouvelle quand il s'agit de faire des expériences bien précises.

C'est pour cette raison, comme on l'a vu précédemment, que, dans la boîte de l'appareil sulfhydrométique, j'ai fait placer 10 petits flacons d'iode et un grand flacon d'alcool, pour qu'on puisse en préparer au moment même

(1) M. le docteur Fontan, à qui j'avais fait connaître ma méthode d'analyse à son passage à Lyon, en 1838, l'a appliquée avec succès pour les eaux sulfureuses des Pyrénées, et a reconnu de son côté, qu'une teinture préparée depuis un mois donnait les mêmes résultats qu'une teinture récente.

du besoin. Mais la même teinture peut parfaitement servir pendant un mois quand il ne s'agit que de se rendre compte dans un établissement thermal des variations que peut éprouver l'eau minérale dans sa composition.

2° La dilatation ou la contraction que subit la teinture d'iode par les changements de température peut, dit-on, devenir une cause d'erreur.

Mais, cette erreur, quand il ne serait pas possible de la prévenir, serait tellement minime qu'on pourrait la considérer comme insignifiante.

Cependant comme il convient de donner à toute analyse de quantité le plus haut degré de précision qu'il est possible d'atteindre, j'ai conseillé de préparer la teinture sulfhydrométrique à la température de 15° 0 cent., qui est à peu près la température moyenne de l'atmosphère. Pour prévenir toute erreur par l'effet de la dilatation ou de la contraction du liquide, il suffira donc, avant d'opérer, de ramener la teinture à la température normale en plaçant le flacon dans de l'eau à 15° 0 cent.

J'ai d'ailleurs déterminé par l'expérience que la teinture d'iode préparée dans les proportions indiquées et représentant un degré sulfhydrométrique se dilate ou se contracte, à très-peu près, *pour chaque degré du thermomètre centigrade de* 0,0011, ce qui fait *environ un centième* de degré de dilatation tous les 10 *degrés au-dessus* de 15° centigrades, et un *centième de degré* de contraction pour 10 *degrés au-dessous* de ce terme normal de la teinture. Si donc on l'emploie à une température plus élevée que 15° 0 cent., on rectifiera facilement l'erreur produite par la dilatation, en ajoutant à chaque de-

gré sulfhydrométrique donné par l'eau sulfureuse, *un centième* de degré; à 5 degrés au-dessous de zéro, le *centième* de degré devra au contraire être retranché du produit. Pour rendre cette correction exacte et facile, j'ai placé d'ailleurs à la fin de ce mémoire, une Table où elle se trouve indiquée pour chaque degré de température.

Mais d'après ce que j'ai dit du poids atomique de l'iode, quand on négligerait de faire cette rectification, le résultat serait encore très-satisfaisant, car il n'est pas de méthode d'analyse qui offre moins de chances de perte et d'erreur.

3° On a dit, et M. Aubergier a fait avec raison cette remarque tout récemment, qu'il y aurait erreur dans les résultats, si l'eau minérale analysée contenait, avec le composé hépatique (acide sulfhydrique, sulfure ou sulfhydrate), un sulfite ou un hypo-sulfite sur lesquels réagit aussi l'iode.

Mais ce cas est tout-à-fait exceptionnel, car les eaux sulfureuses ne contiennent naturellement ni sulfites ni hypo-sulfites : ces sels ne peuvent s'y développer que par la décomposition au contact de l'air des sulfures qui les minéralisent, c'est-à-dire, par une profonde altération de ces eaux minérales. Or, ce n'est pas dans cet état qu'on les prend pour les analyser.

4° Si l'eau sulfureuse, a-t-on dit, contient un alcali libre (1), une portion de l'iode pourra réagir sur ce corps. Mais rien n'est plus facile que d'éviter cet inconvénient en ajoutant à l'eau minérale quelques gouttes d'acide

(1) Les bicarbonates alcalins en dissolution dans une eau minérale avec le composé sulfureux ne peuvent devenir une cause

acétique, c'est-à-dire, ce qu'il en faut pour que l'eau rougisse faiblement le tournesol, en opérant immédiatement après cette addition; on préviendra tout dégagement d'acide sulfhydrique.

5° On a fait encore la même objection à l'égard de la matière azotée (glairine) qui se trouve dans les eaux sulfureuses. Il est possible, a-t-on dit, que l'iode réagisse sur cette substance en même temps qu'il décompose le principe sulfureux.

Cet inconvénient n'est pas à redouter. La grande tendance qu'a l'iode à réagir sur le composé sulfureux fait qu'il ne peut exercer d'action sur la matière azotée avant la décomposition complète de ce composé. Il n'est pas de matière organique sur laquelle l'iode exerce une action plus rapide et plus marquée que sur l'amidon : or, ce qui se passe dans l'analyse sulfhydrométrique prouve que l'iode se porte toujours de préférence sur le composé sulfureux. Il n'y a donc rien à redouter de la présence de la glairine dans les eaux sulfureuses; elle s'y trouve d'ailleurs en proportion insignifiante.

6° On pourrait dire enfin que la méthode sulfhydrométrique ne détermine que la quantité générale du soufre combiné et non celle qui appartient à chacun des composés sulfureux (acide sulfhydrique, sulfure, ou sulfhydrate) qui peuvent se trouver réunis dans une eau minérale.

d'erreur; j'ai constaté par l'expérience qu'en en ajoutant à de l'eau distillée, l'iode réagit sur l'amidon, comme en l'absence de ces sels; la coloration seulement est un peu moins prononcée. Les autres sels tenus en solution dans les eaux minérales *ne modifient en rien l'action de l'iode : je m'en suis assuré par de nombreuses expériences.*

Mais, indépendamment de ce que c'est là justement ce qu'il est nécessaire de savoir pour l'application thérapeutique des eaux sulfureuses, on n'arrive pas à un autre résultat quand on emploie les anciens moyens d'analyse (sulfate de cuivre, azotate d'argent ammoniacal, etc.), moyens sujets d'ailleurs à tant de chances d'erreurs.

En les employant il faut d'abord, comme avec l'iode, doser la quantité générale du soufre de tous les composés hépatiques. C'est par des moyens accessoires qu'on parvient ensuite à déterminer celle qui est particulière à chacun d'eux. Or, la même marche devra être suivie en se servant de l'iode, mais alors avec l'avantage de l'immense facilité et de l'exactitude que présente l'emploi de ce moyen, comparativement à celui des sels métalliques.

En résumé :

La nouvelle méthode d'analyse sulfhydrométrique présente des avantages nombreux et de la plus haute importance ; les objections qu'on peut lui opposer sont de nulle valeur.

Par l'emploi de cette méthode, un seul opérateur pourra, sans difficulté, dresser un tableau comparatif *exact* de la composition *sulfureuse* de toutes les eaux minérales de la France et des principales sources de l'étranger, ce qu'il était impossible de faire par les anciens moyens d'analyse, et ce qui sera d'un avantage immense pour la pratique médicale. (1)

(1) Cette tâche, je me propose de l'accomplir : déjà j'ai recueilli plusieurs résultats intéressants à ce sujet. Voyez mon ouvrage intitulé : *Histoire chimique, médicale et topographique de l'eau minérale sulfureuse et de l'établissement thermal d'Allevard* (Isère).

Indépendamment d'ailleurs de son emploi pour l'analyse des eaux minérales naturelles, cette méthode sera très-utile pour l'inspection des eaux sulfureuses artificielles. Je me propose de publier bientôt un travail à ce sujet. L'emploi de l'iode pour l'analyse des composés sulfureux est susceptible encore de plusieurs autres applications utiles que je ferai connaître plus tard.



TABLE POUR LE SULPHYDROMÈTRE.

DEGRÉS du SULFHYDROMÈTRE.	IODE EN GRAMMES.	SOUFRE EN GRAMMES.	ACIDE SULFHYDRIQUE. EN GRAMMES.	ACIDE SULFHYDRIQUE. EN CENTIMÈTRES CUBES, à 0°-76 de pression.
	grammes.	grammes.	grammes.	centimètres cubes.
0,1	0,001	0,00012735675	0,0001352643	0,08743244343
0,2	0,002	0,000254	0,000270	0,174864
0,3	0,003	0,000381	0,000405	0,262299
0,4	0,004	0,000509	0,000541	0,349729
0,5	0,005	0,000636	0,000676	0,437162
0,6	0,006	0,000764	0,000811	0,524594
0,7	0,007	0,000891	0,000946	0,612027
0,8	0,008	0,001018	0,001082	0,699459
0,9	0,009	0,001146	0,001217	0,786891
1	0,01	0,001273	0,001352	0,874324
2	0,02	0,002547	0,002705	1,748648
3	0,03	0,003810	0,004057	2,622973
4	0,04	0,005094	0,005410	3,497297
5	0,05	0,006367	0,006763	4,371622
6	0,06	0,007641	0,008115	5,245946
7	0,07	0,008914	0,009468	6,120271
8	0,08	0,010188	0,010821	6,994595
9	0,09	0,011463	0,012173	7,868919
10	0,1	0,012735	0,013525	8,743244
20	0,2	0,025471	0,027051	17,486488
30	0,3	0,038107	0,040579	26,229732
40	0,4	0,050942	0,054105	34,972977
50	0,5	0,063678	0,067632	43,716221
60	0,6	0,076414	0,081156	52,459466
70	0,7	0,089149	0,094685	61,202710
80	0.8	0,101885	0,108205	69,945954
90	0,9	0,114631	0,121737	78,689199
100	1	0,127356	0,135257	87,432443
200	2	0,254713	0,270528	174,864886
300	3	0,381070	0,405792	262,297320
400	4	0,509427	0,541057	349,729733
500	5	0,636783	0,676321	437,162217
600	6	0,764140	0,811585	524,594660
700	7	0,891497	0,946850	612,027103
800	8	1,018853	1,082053	699,459547
900	9	1,146310	1,217378	786,891990
1000	10	1,273567	1,352643	874,324434

TABLE

POUR LA CORRECTION DES DIFFÉRENCES PRODUITES PAR LA DILATATION OU LA CONTRACTION DE LA TEINTURE

D'IODE,

SOUS L'INFLUENCE DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE.

Cette Table est basée sur les changements de volumes de l'alcool, indiqués par M. Gay-Lussac dans sa Notice sur l'alcoomètre centésimal.

Degrés du Sulfhydromètre	Degrés de température	Correction des degrés sulfhydrométriques
1.	5° + ° centigr.	1,010
1.	6°	1,009
1.	7°	1,008
1.	8°	1,007
1.	9°	1,006
1.	10°	1,005
1.	11°	1,004
1.	12°	1,003
1.	13°	1,002
1.	14°	1,001
1.	15° temp. normale.	1,000
1.	16°	0,999
1.	17°	0,998
1.	18°	0,997
1.	19°	0,996
1.	20°	0,995
1.	21°	0,994
1.	22°	0,993
1.	23°	0,992
1.	24°	9,991
1.	25°	0,990
1.	26°	0,989
1.	27°	0,988
1.	28°	0,987
1.	29°	0,986
1.	30°	0,985

USAGE DE CETTE TABLE.

Il suffit, pour corriger l'erreur produite par la dilatation ou la contraction de la teinture d'iode, de multiplier le nombre de degrés obtenus au Sulfhydromètre par le nombre en regard de l'indication du degré de température où l'on opère.

EXEMPLE.

Je suppose qu'on ait obtenu 12° sulfhydrométriques à la température de 25° + ° centigrades, on aura 12° × 0,990 — 11,880.

Degrés sulfhydrométriques donnés par l'expérience	ou	degrés sulfhydrométriques corrigés ou réels
12° à + 25° cent.	=	11,880 à + 15° temp. normale de la liqueur.